

ABRIDGED ENGLISH VERSION OF PATENT H11-291,612

(Prior Art Reference 1)

Japanese Patent Laid-Open Publication No. H11-291,612

Publication Date: October 26, 1999

Application No. H10-97,046 filed April 9, 1998

Inventor: Yukari SANO et al.

Applicant: Seiko Epson Corporation

Title of the invention: Recording Medium Having Ink Receptive Layer

(Abstract)

PROBLEM TO BE SOLVED: To improve the preservability of a recording medium, and also improve the preservability of a recorded image, in particular, light fastness while maintaining a high absorptivity of ink and printing quality by adding a UV absorbent in polymer fine particles, and laminating on the uppermost surface of a recording medium such as an ink receiving layer.

SOLUTION: UV absorbent-containing polymer fine particles are laminated on the uppermost surface of an ink receptive layer, a luster layer, or the like. The polymer fine particles are formed of materials having property of moistening, penetration, diffusion, and the like for an ink medium, but having no property of absorption, penetration, reaction, and the like to the ink it self. By allowing the polymer fine particles to have the lowest film-forming temperature of 150 deg.C or higher, the ink is not hindered from being absorbed without fusion of fine particles by drying after coating. Also, the polymer fine particles are made spherical to facilitate the passage of ink.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-291612

(43) 公開日 平成11年(1999)10月26日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

F I

B 4 1 M 5/00

B 4 1 M 5/00

B

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平10-97048

(22) 出願日 平成10年(1998) 4月9日

(71) 出願人 000002369

セイコーエプソン株式会社

東京都新宿区西新宿2丁目4番1号

(72) 発明者 佐野 ゆかり

長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコーエプソン株式会社内

(72) 発明者 宮林 利行

長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコーエプソン株式会社内

(72) 発明者 大西 弘幸

長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコーエプソン株式会社内

(74) 代理人 弁理士 宮越 典明

(54) 【発明の名称】 インク受容層を有する記録媒体

(57) 【要約】

【課題】 保存性、特に耐光性向上のために、従来技術(紫外線吸収剤をバインダーに添加混合し、紫外線吸収剤を含有する被膜を形成する場合)における紫外線吸収剤使用上の問題点を解消した記録媒体を提供すること。

【解決手段】 紫外線吸収剤を含有せしめたポリマー微粒子を、記録媒体の最上層面に積層化せしめた記録媒体。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 紫外線吸収剤を含有せしめたポリマー微粒子を、記録媒体の最上層面に積層化せしめたことを特徴とする記録媒体。

【請求項2】 前記ポリマー微粒子を積層する下層が、インク受容層であることを特徴とする請求項1に記載の記録媒体。

【請求項3】 前記ポリマー微粒子が、150℃以上の最低造膜温度を有することを特徴とする請求項1に記載の記録媒体。

【請求項4】 前記ポリマー微粒子が、球状であることを特徴とする請求項1に記載の記録媒体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、記録媒体の保存性や記録画像の保存性の良い記録媒体、特に、耐光性に優れたインクジェット記録用記録媒体に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、記録媒体としては通常の紙が使用されてきた。しかし、記録の高速化あるいはインクの多色化等のインクジェット用記録装置の性能向上にともない、インクジェット用記録用紙と呼ばれる、多孔質のインク受容層を基材上に設け、インク吸収性を高めたインクジェット用記録媒体が開発されている。

【0003】 また、スライドやOHP等の光学機器の発達にともない、それらの光学機器に用いられる記録媒体として、インクジェット用記録装置を用いて記録されるプラスチックフィルム等の透明性の基材を用いたインクジェット用記録媒体も提案されている。

【0004】 そして、これらの記録媒体が、光、特に高エネルギーである紫外線により劣化することから、これらの記録媒体に紫外線吸収剤を使用することが提案されている。(特開平8-143795号公報)

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 従来から種々の紫外線吸収剤を使用する手段が提案されているが、必ずしも十分に満足のいくものではなかった。紫外線吸収剤は親油性のものがほとんどで、そのままでは塗工液に添加できない。また、水溶性の紫外線吸収剤は塗工液に添加することは可能であるが、大量に添加して色素の側に存在するようにしないと意味をなさない。そこで、紫外線吸収剤を含有する皮膜を積層し、色素に対して光から保護(遮蔽)する方法があるが、この場合、インク吸収性が妨げられ高印刷品質が得られないという問題があった。

【0006】 本発明は、上記問題点に鑑みてなされたものであって、その目的とするところは、インク吸収性が妨げられ高印刷品質が得られないという従来の記録媒体の問題点を解消し、耐光性に優れた記録媒体を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】 本発明は、紫外線吸収剤をポリマー微粒子に含有せしめ、インク受容層等の記録媒体最上層面にそのポリマー微粒子を積層化することにより、記録媒体の保存性を改善し、又すみやかにインクが吸収され高印刷品質を保ちながら、記録画像の保存性、特に耐光性を改善した(印刷品質と耐光性が両立できる)記録媒体である。

【0008】 即ち、本発明に係る記録媒体は、「紫外線吸収剤を含有せしめたポリマー微粒子を、記録媒体の最上層面に積層化せしめたことを特徴とする記録媒体。」

(請求項1)を要旨(発明を特定する事項)とし、特に、・「前記ポリマー微粒子を積層する下層が、インク受容層であること」(請求項2)、により、記録媒体の最上層で紫外線をカットすることができるとともに、インクの吸収がすみやかに行なわれて印刷品質を一段と高められること、・「前記ポリマー微粒子が、150℃以上の最低造膜温度を有すること」(請求項3)、により、塗工後に100～130℃くらいの温度で乾燥させてもポリマー微粒子が融着することがなく、インク吸収を妨げることがないこと、・「前記ポリマー微粒子が、球状であること」(請求項4)、により、インクが通過し易くなること、を特徴とするものである。

【0009】

【発明の実施の形態】 本発明は、インク受容層、光沢層等の最上層面(記録媒体が「基材のみ」の場合は基材面)に、紫外線吸収剤を含有せしめたポリマー微粒子を積層化せしめることにより、記録媒体の保存性や記録画像の保存性の良い記録媒体、特に耐光性を向上させた記録媒体である。

【0010】 記録媒体の基材としては、紙又はプラスチック製のシート状のものが使用され、光透過性のもの、光不透過性のもののどちらでも使用される。そのような基材としては、従来公知の基材はいずれも使用でき、例えば、ポリエステル系樹脂、ジアセテート系樹脂、トリアセテート系樹脂、アクリル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリ塩化ビニル系樹脂、ポリイミド系樹脂、セロハン、セルロイド等が挙げられる。

【0011】 インク受容層は、下記の被膜形成材料により形成されるが、インク受容層のインク吸収性をより向上させるための公知の無機質充填材、その他の添加剤、例えば、界面活性剤、浸透剤、保水剤、抑泡剤、着色剤等を必要に応じて添加したものによって形成されていても良い。

【0012】 そのような被膜形成材料としては、以下に記載のような天然樹脂、合成樹脂が使用される。即ち、ポリビニルアルコール、アルブミン、ゼラチン、カゼイン、澱粉、カオチン澱粉、アラビアゴム、アルギン酸ソーダ等の天然樹脂、ポリアミド、ポリアクリルアミド、ポリビニルピロリドン、四塩化ポリビニルピロリドン、ポリエチレンイミン、ポリビニルピリジウムハライ

ド、メラミン樹脂、ポリウレタン、カルボキシメチルセルロース、ポリエステル、ポリアクリル酸ソーダ、RBSラテックス、NBRラテックス、ポリビニルホルマール、ポリメチルメタクリレート、ポリビニルブチラール、ポリアクリロニトリル、ポリ塩化ビニル、ポリ酢酸ビニル、フェノール樹脂、アルキッド樹脂等の合成樹脂が使用される。

【0013】インク受容層のインク吸収性をより向上させるための無機質充填材としては、水酸化アルミニウム、アルミナ、シリカ、クレー、珪藻土、炭酸カルシウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、ケイ酸アルミニウム、合成ゼオライト、酸化亜鉛、リトポン、サテンホワイト等が使用される。

【0014】インク受容層の形成は、上記のポリマーを適当な溶剤に溶解又は分散させ、これに必要に応じて上記各種の添加物を添加して得た塗工液を、ロールコーティング法、スプレーコーティング法、ロッドバーコーティング法、エアナイフコーティング法等の公知のコーティング方法で上記の基材上に塗膜し、乾燥させることによりなされる。

【0015】紫外線吸収剤を含有せしめるポリマー微粒子からなる層は、記録媒体の最上層に形成されており、インク媒体に対しては、濡れ、浸透、拡散等の性質を有し、また、インク自体（画像形成剤）に対しては、吸着、浸透、反応等の性質を持たない材料で形成された微粒子からなる層でなければならない。

【0016】そのような、紫外線吸収剤を含有せしめるポリマー微粒子を形成するためのポリマーとしては、ポリ（メタ）アクリル酸エステル、ポリスチレン、（メタ）アクリル酸エステル-スチレン共重合体、ポリ酢酸ビニル、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-（メタ）アクリル酸エステル共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、（メタ）アクリル酸-（メタ）アクリル酸-スチレン共重合体、スチレン-マレイン酸共重合体、マレイン酸-（メタ）アクリル酸エステル共重合体、スチレン-イタコン酸共重合体、ポリエステル、ポリウレタン、ポリシロキサン、ポリアミド等が使用される。

【0017】ポリマー微粒子に含有させる紫外線吸収剤としては、サリチル酸系紫外線吸収剤、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤、ベンゾフェノン系紫外線吸収剤、シアノアクリレート系紫外線吸収剤等の公知の紫外線吸

組成1

シリカ（ミズカシル P50、水澤化学工業社製）	15重量%
ポリビニルアルコール（R-1130、クラレ社製、10%溶液）	70重量%
アミン系樹脂【スミレーズレジン 1001（住友化学工業社製、固形分濃度 30%）】	15重量%

組成2

ポリマーエマルジョン1（注1）	70重量%
スチレン-アクリル共重合体（ポリゾールAP2679、昭和高分子社製、固形分濃度	

収剤が使用される。

【0018】紫外線吸収剤を含有したポリマー微粒子は、上記紫外線吸収剤を含有するポリマー微粒子を形成するためのポリマーに、公知のポリマー微粒子の形成手段を適用してポリマー微粒子を形成する際に、紫外線吸収剤を存在させる（例えば、モノマーを重合させる際に紫外線吸収剤を存在させる）ことによって形成される。または、溶融したポリマーに紫外線吸収剤を混合して混練し、適当な溶媒に解かす。その後、水+界面活性剤の溶媒中に分散し、溶媒を飛ばして乾燥し、ポリマー微粒子を得る。

【0019】紫外線吸収剤を含有せしめたポリマー微粒子の大きさは、インク吸収性とインク受容層との接着性を考慮すると、80~500 nmであり、好ましくは、100~300nmである。

【0020】そして、最上層面への紫外線吸収剤を含有せしめたポリマー微粒子の積層化は、次のような手段によってなされる。即ち、上記の塗膜形成用のポリマーを適当な溶剤に溶解又は分散させ、これに紫外線吸収剤を含有せしめたポリマー微粒子を添加して得た塗工液を、上記公知のコーティング方法でインク受容層上に塗布し、乾燥させることにより形成される。

ポリマー微粒子：バインダー樹脂の割合は、1：1~20：1であり、好ましくは、2：1~15：1である。

【0021】なお、上記のような、紫外線吸収剤を含有せしめたポリマー微粒子を積層化せしめることにより、記録画像の保存性、特に耐光性を向上させた記録媒体には、更に、通常設けられているような紫外線吸収層が設けられていても良い。また、ポリマー微粒子として高弾性のものを用いることが、積層化させる時に微粒子の変形が少ないのでより好ましい。

【0022】

【実施例】次に本発明の実施例を挙げ、本発明を具体的に説明する。

実施例1

基材として坪量100 g/m²の上質紙の片面に以下の組成物1からなるインク受容層塗工液をバーコーダー法にて塗布、120℃、3分にて乾燥して乾燥塗布量15g/m²のインク受容層を形成した。更に、その上にポリマー微粒子を含む組成物2からなる塗工液をバーコーター法にて塗布し、乾燥膜厚が5 μmになるように100℃、3分間乾燥した。

5
度 49%)
純水

6
20重量%
10重量%

【0023】実施例2
組成3からなるインク受容層塗工液を実施例1と同様に
塗布乾燥し、その上にポリマー微粒子を含む組成物4か*

*らなる塗工液を実施例1と同様に塗布乾燥して記録媒体
を得た。

組成3

シリカ (ファインシール X-37B、トクヤマ社製) 10重量%
ポリビニルアルコール (ゴーセファイマー C-670、日本合成化学社製、固形分
濃度 30%) 50重量%
アミン系樹脂 [バビオゲン P-103 (センカ社製、固形分濃度 41%)] 40重量%

組成4

ポリマーエマルジョン2 (注2) 60重量%
スチレン-アクリル共重合体 (ポリゾール AP-3000、昭和高分子社製、固形
分濃度 40%) 15重量%
純水 25重量%

【0024】実施例3
組成5からなるインク受容層塗工液を実施例1と同様に
塗布乾燥し、その上にポリマー微粒子を含む組成物6か※

※らなる塗工液を実施例1と同様に塗布乾燥して記録媒体
を得た。

組成5

シリカ (サイシリア 450、富士シリシア社製) 12重量%
ポリビニルアルコール (R-2130、クラレ社製、10%溶液) 68重量%
アミン系樹脂 [ポリフィックス FIK-601 (昭和高分子製、固形分濃度 60
%)] 20重量%

組成6

ポリマーエマルジョン3 (注3) 60重量%
スチレン-アクリル共重合体 (ポリゾール AP-3000、昭和高分子社製、固形分
濃度 40%) 10重量%
純水 30重量%

【0025】比較例1
組成1からなるインク受容層塗工液を実施例1と同様に★

30 ★塗布乾燥し、記録媒体を得た。

組成1

シリカ (ミズカシル P50、水澤化学工業社製) 15重量%
ポリビニルアルコール (R-1130、クラレ社製 10%溶液) 70重量%
アミン系樹脂 [スミレーズレジン 1001 (住友化学工業社製、固形分濃度 30
%)] 15重量%

【0026】(注1) ポリマーエマルジョン1
攪拌機、還流冷却器、滴下装置および温度計と窒素導入
管を備えた反応容器に、蒸留水200 ml、ドデシルベンゼ
ンスルホン酸ナトリウム0.6gを仕込み、窒素雰囲気中
で、攪拌しながら70℃まで加温し、さらに過硫酸カリウ
ム2gを添加した。一方、イソボルニルメタクリレート90
g、メタクリル酸5g、 ϵ -ドデシルメルカプタン0.15g
と、紫外線吸収剤2 (2'-ヒドロキシ-5'-メチル
フェニル) ベンゾトリアゾール (シプロ化成製SEESORB
709) を10gを混合溶解して、これを前記反応容器中に滴
下した。さらに、70℃で6時間反応させた後、常温まで
冷却し、中和剤としてアンモニア水を添加してpHを調
製し、孔径0.2 μ mのフィルターで濾過して、紫外線吸
収剤を含有する球形のポリマー微粒子を分散粒子とする

ポリマーエマルジョンを得た。粒径は、0.12 μ mであっ
た。このポリマーエマルジョンのガラス転移点は185℃
で最低造膜温度は195℃であった。このポリマーエマル
ジョンを成膜して得たフィルムを分光光度計にて測定し
たところ、200~400 nmの紫外域に吸収を有するもので
あった。

【0027】(注2) ポリマーエマルジョン2
攪拌機、還流冷却器、滴下装置および温度計と窒素導入
管を備えた反応容器に、蒸留水200 ml、ドデシルベンゼ
ンスルホン酸ナトリウム0.2gを仕込み、窒素雰囲気中
で、攪拌しながら70℃まで加温し、さらに過硫酸カリウ
ム2gを添加した。一方、イソボルニルメタクリレート85
g、メタクリル酸5g、 ϵ -ドデシルメルカプタン0.15g
と、紫外線吸収能を有する骨格を持つモノマー2 (2'

ーヒドロキシ-5'-メタクリロキシエチルフェニル)ー2H-ベンゾトリアゾール(大塚化学社製RUVA-93)を10gを混合溶解して、これを前記反応容器中に滴下した。さらに、70℃で6時間反応させた後、常温まで冷却し、中和剤としてアンモニア水を添加してpHを調整し、孔径0.2μmのフィルターで濾過して、紫外線吸収剤を含有する球形のポリマー微粒子を分散粒子とするポリマーエマルジョンを得た。粒径は、0.10μmであった。このポリマーエマルジョンのガラス転移点は185℃で最低造膜温度は195℃であった。このポリマーエマルジョンを成膜して得たフィルムを分光光度計にて測定したところ、200~400nmの紫外域に吸収を有するものであった。

【0028】(注3)ポリマーエマルジョン3

攪拌機、還流冷却器、滴下装置および温度計と窒素導入管を備えた反応容器に、蒸留水200ml、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム0.6gを仕込み、窒素雰囲気中で、攪拌しながら70℃まで加温し、さらに過硫酸カリウム2gを添加した。一方、メチルメタクリレート79g、アクリルアミド5g、アクリル酸5g、ドデシルメルカプタン0.15gと、紫外線吸収能を有する骨格を持つモノマー2(2'-ヒドロキシ-5'-メタクリロキシエチルフェニル)ー2H-ベンゾトリアゾール(大塚化学社製RUVA-93)を10gと光安定化能を有する骨格を持つモノマー1、2、2、6、6-ペンタメチル-4-ピペリジルメタクリレート(旭電化社製アデカスタブLA-82)1gを混合溶解して、これを前記反応容器中に滴下した。さらに、70℃で6時間反応させた後、常温まで冷却し、中和剤としてアンモニア水を添加してpHを調整し、孔径0.2μmのフィルターで濾過して、紫外線吸収剤を含有する球形のポリマー微粒子を分散粒子とするポリマーエマルジョンを得た。粒径は、0.11μmであった。このポリマーエマルジョンのガラス転移点は150℃で最低造膜温度は160℃であった。このポリマーエマルジョンを成膜 *

$$\Delta E = ((\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2 + (\Delta L^*)^2)^{1/2} \dots \text{式1}$$

・判断基準

ΔE

A: 5以下

NG: 5を超える

4) インク吸収性

セイコー・エプソン社製のPM-700Cのスーパーファインモードで2色のインクを接するように印刷し、“境界にじみ”を測定し、以下の判断基準によって評価した。

A: “境界にじみ”が、5μm未満

B: “境界にじみ”が、5~10μm

NG: “境界にじみ”が、10μmを超える

【0030】

【表1】

*して得たフィルムを分光光度計にて測定したところ、200~400nmの紫外域に吸収を有するものであった。

【0029】上記の実施例及び比較例の評価は、下記に示す方法で行ない、その結果を表1に示す。

◇試験方法

1) 耐光性

セイコーエプソン社製PM-700Cでマゼンタの100% duty印刷を行い、ATLAS社製キセノンウエザオメーターC135A(BPT 63℃、相対湿度 50%、340nmの紫外光放射照度0.35 W/m²)で45 kJ/m²照射後のマゼンタインクの反射濃度をGRETAG社製分光光度計グレタグSPM 50(D 50光源、光源フィルタなし、白色 絶対標準白、視野角2°)で測定し、濃度残存率により以下の基準で評価した。

濃度残存率(%) A: 90%を超える
 B: 80%~90%
 NG: 80%未満

2) 耐蛍光灯

セイコーエプソン社製PM-700Cでマゼンタの100% duty印刷を行い、ATLAS社製屋内光曝露システムアトラスHP UV(高出力白色蛍光灯使用、総照度6W/m²)で500時間照射後のマゼンタインクの反射濃度を試験1と同様に測定し、濃度残存率により以下の基準で評価した。

濃度残存率(%) A: 90%を超える
 B: 80%~90%
 NG: 80%未満

3) 黄変

プラスチックフィルム製のクリアファイルに2cmほど紙をはみ出した状態で固定し、60℃の環境に1週間放置する。黄変した部分のCIELAB表色系によるΔL*、Δa*、Δb*を分光光度計グンタグSPM50で測定し、色差ΔEを計算し、以下の判断基準によって評価した。

	耐光性	耐蛍光灯	黄変	インク吸収性
実施例1	A	A	A	A
実施例2	A	A	A	A
実施例3	A	A	A	A
比較例1	NG	NG	NG	NG

【0031】以上の試験結果から、本発明に係る記録媒体は、保存性、特に耐光性において優れた効果が奏せられていることが明らかである。

【発明の効果】本発明は、以上詳記したとおり、インク受容層、光沢層等の最上層面に紫外線吸収剤を含有せしめたポリマー微粒子を積層化せしめることにより、記録媒体の保存性を改善し、すみやかにインクが吸収され高印刷品質を保ちながら、記録画像の保存性、特に耐光性

(6)

特開平11-291612

9

を改善した（印刷品質と耐光性が両立できる）記録媒体

10

を提供することができる。